

УДК 621.315.592

# ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АНІЗОТИПНИХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ N-TiO<sub>2</sub>/P-CdTe

**В. В. Брус**

Аспірант\*

Контактний тел.: (0372) 55-12-32

E-mail: victorbrus@mail.ru

**М. І. Ілащук**

Кандидат фізико-математичних наук, асистент\*\*

**З. Д. Ковалюк**

Доктор фізико-математичних наук, професор, керівник\*

Контактний тел.: (0372) 52-51-55

E-mail: chimsp@ukrpost.ua

\*Чернівецьке відділення

Інститут проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України

вул. Ірини Вільде, 5, м. Чернівці, Україна, 58000

**П. Д. Мар'янчук**

Доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач

кафедри\*\*

Контактний тел.: (03722) 4-68-77

E-mail: p.maryanchuk@chnu.edu.ua

**К. С. Ульяницький**

Кандидат фізико-математичних наук, старший науковий

співробітник\*\*

**А. М. Кафанов**

Старший науковий співробітник\*\*

\*\*Кафедра електроніки і енергетики

Чернівецький національний університет

ім. Ю. Федьковича

вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна, 58012

*Досліджено електричні властивості гетероструктур n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe, виготовлених напиленням тонких плівок діоксиду титану на свіжосколоті монокристалічні підкладки телуриду кадмію. Встановлено, що основну роль у протіканні струму через досліджувані гетеропереходи відіграють генераційно-рекомбінаційні процеси у збідненій області та тунелювання носіїв заряду*

*Ключові слова: гетероперехід, тонка плівка, TiO<sub>2</sub>, CdTe*

*Исследованы электрические свойства гетероструктур n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe, изготовленных напилением тонких плёнок диоксида титана на свежесколотые монокристаллические подложки кадмий теллура. Установлено, что основную роль в протекании тока через исследуемые гетеропереходы играют генерационно-рекомбинационные процессы в обедненной области и тунелирование носителей заряда*

*Ключевые слова: гетеропереход, тонкая плёнка, TiO<sub>2</sub>, CdTe*

*The electrical properties of the n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe heterojunctions prepared by deposition of titanium dioxide thin film onto freshly cleaved CdTe single crystal substrates were investigated. The main current mechanisms in the heterojunctions were established to be the generation-recombinational processes within the depletion region and the tunneling of the charge carriers*

*Key words: heterojunction, thin film, TiO<sub>2</sub>, CdTe*

## 1. Вступ

Телурид кадмію набув широкого застосування як базовий матеріал для сонячних елементів, що зумовлено його високою фоточутливістю та оптимальним для фотовольтаїчного перетворення значенням ширини

забороненої зони ( $E_g = 1,5$  еВ при  $T = 295$  К) [1,2]. При цьому перспективним в даний час вважається виготовлення фотоперетворювачів на основі гетеропереходів, де оптичним вікном з широкою забороненою зоною є оксиди металів, зокрема діоксид титану (TiO<sub>2</sub>), а поглинаючим шаром – CdTe [3,4].

Ефективність перетворення сонячних елементів в значній мірі залежить від їх електричних властивостей, які визначаються як параметрами складових частин структури, так і технологічними умовами її виготовлення.

В даній роботі досліджуються електричні характеристики анізотипних гетеропереходів n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe, отриманих нанесенням тонкоплівкового TiO<sub>2</sub> на монокристалічні підкладки CdTe, та вплив технологічних умов виготовлення структур на параметри базового матеріалу.

## 2. Експериментальна частина

Для підкладок використовували CdTe, вирощений методом Бріджмена при малих тисках парів кадмію (P<sub>Cd</sub>=0,02 атм). Кристали були р-типу провідності. Їх електричні параметри при температурі 295 К становили: питома електропровідність  $\sigma = 8,9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , концентрація носіїв заряду  $\rho = 7,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Визначена з температурних залежностей коефіцієнта Холла глибина залягання енергетичного рівня, що визначає рівноважні електричні властивості базового матеріалу, складає  $E_V + 0,05 \text{ eV}$ . Враховуючи отримане значення енергії іонізації домішкових центрів та технологічні умови вирощування кристалів CdTe можна допустити, що основними дефектами в них є однократно заряджені вакансії кадмію  $V'_{Cd}$  [5].

Структури виготовляли нанесенням плівок TiO<sub>2</sub> на свіжо сколоту поверхню пластин CdTe (типорозміром 5x5x1 мм) в універсальній вакуумній установці Laybold – Heraeus L560 за допомогою реактивного магнетронного розпилення мішені чистого титану у атмосфері суміші аргону та кисню при постійній напрузі.

Для видалення неконтрольованого забруднення поверхні мішені та підкладки використовували короткочасне протравлювання бомбардуючими іонами аргону. Процес наплення тривав 20 хв при температурі підкладок 200°C та потужності магнетрону 250 Вт.

Визначені значення питомої електропровідності і концентрації носіїв заряду отриманих плівок складали  $\sigma = 0,77 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  і  $n = 4,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , відповідно.

Фронтальний електричний контакт до тонкої плівки TiO<sub>2</sub> формували методом термічного осадження індію при температурі підкладки 150°C. Омичні контакти до р-CdTe отримували провівши попередню обробку поверхні імпульсним лазерним випромінюванням, що приводило до отримання р<sup>+</sup>-області внаслідок її збагачення вакансіями кадмію при опроміненні. Після обробки на поверхню послідовно осаджували шар золота та міді шляхом відновлення з водного розчину хлориду золота та мідного купоросу, відповідно.

Вольт-амперні та вольт-фарадні характеристики гетероструктур n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe вимірювали за допомогою комплексу SOLARTRON SI 1286, SI 1255. Електричні властивості матеріалу досліджували двохзондовим методом на постійному струмі.

## 3. Результати та їх обговорення

Досліджувані гетеропереходи володіли яскраво вираженими діодними характеристиками з коефіці-

єнтом випрямлення  $k = 10^2$ . Прямі гілки ВАХ анізотипних гетероструктур n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe, виміряні при різних температурах приведено на рис. 1.

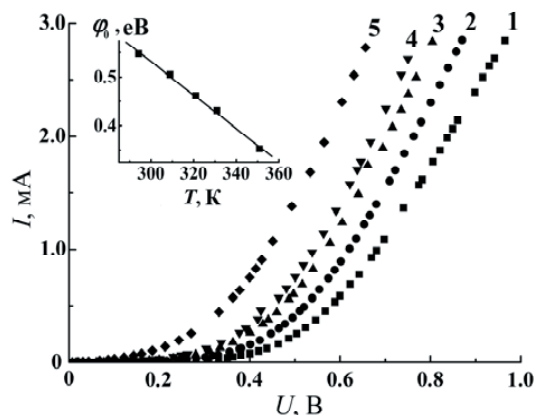


Рис. 1. Прямі гілки ВАХ гетероструктури n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe: 1 – 294 К, 2 – 309 К, 3 – 321 К, 4 – 331 К, 5 – 351 К. На вставці зображено залежність висоти потенціального бар'єра  $\phi_k$  від температури

Шляхом екстраполяції лінійних ділянок ВАХ до перетину з віссю напруг визначені значення висоти потенціального бар'єра гетеропереходу при різних температурах (вставка рис. 2). Встановлено, що температурна залежність величини  $\phi_k$  гетероструктур n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe добре описується рівнянням:

$$\phi_k(T) = \phi_k(0) - \beta_\phi \cdot T \quad (1)$$

де  $\beta_\phi = 3,43 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  – температурний коефіцієнт висоти потенціального бар'єра, а  $\phi_k(0) = 1,56 \text{ eV}$  – значення висоти потенціального бар'єра досліджуваної гетероструктури при абсолютному нулі температури. Велике значення  $\beta_\phi$  у порівнянні з температурним коефіцієнтом ширини забороненої зони для CdTe ( $\beta_{Eg} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ ) може бути обумовлено значною концентрацією поверхневих дефектів  $N_s$  на межі поділу TiO<sub>2</sub> - CdTe, що являється наслідком істотної відмінності постійних ґраток (а) компонентів гетеропереходу [6]. В першому наближенні  $N_s \sim x^{-2}$  [6], де  $x$ , відстань між дислокаціями невідповідності, визначається з наступного виразу

$$x = a_{CdTe} a_{TiO_2} / (a_{CdTe} - a_{TiO_2}) \quad (2)$$

Враховуючи, що  $a_{CdTe} = 6,48 \text{ \AA}$ , а  $a_{TiO_2} = 3,24 \text{ \AA}$  отримуємо для  $x$  і  $N_s$ ,  $6,48 \text{ \AA}$  та  $2,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  відповідно. При такій концентрації поверхневі дефекти можуть відігравати роль центрів захоплення або рекомбінації при проходженні струму через гетероперехід.

### 3.1. Прямі струми

Аналіз проходження носіїв заряду крізь енергетичний бар'єр у прямому напрямку (рис. 3) вказує на домінування двох механізмів струмоперенесення. Визначені з початкових лінійних ділянок ( $3kT/e < U < 0,4 \text{ В}$ ) значення показників неідеальності близькі до одиниці. Це дає підстави інтерпретувати прямий струм дифузійною або надбар'єрною емісією. У цьому випадку величина струму насичення  $I_S \sim \exp(-e\phi_k/kT)$ . Тому визначене із залежності струму насичення від оберненої тем-

ператури (вставка рис. 3), значення енергії активації повинно дорівнювати висоті потенціального бар'єра при нульовій температурі. Однак отримана величина складає 0,58 еВ, і таким чином сильно відрізняється від визначеного з рівняння (1) значення  $\phi_k(0)$ . Тому можна допустити, що домінуючим механізмом струмопереносу є рекомбінація через глибокий рівень, який не розміщений по середині забороненої зони телуриду кадмію [7]. В цьому випадку при малих зміщеннях можлива ділянка, де струм пропорційний  $n_1 \exp(eU/kT)$ , або  $p_1 \exp(eU/kT)$  в залежності від того, в якій половині забороненої зони розміщений домішковий рівень.

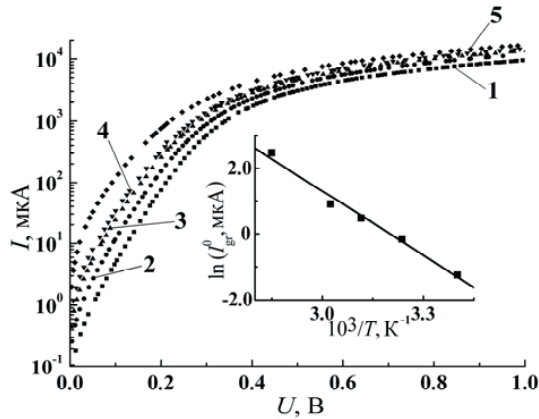


Рис. 2. Прямі гілки ВАХ у напівлогарифмічному масштабі при різних температурах: 1 - 294 К, 2 - 309 К, 3 - 321 К, 4 - 331 К, 5 - 351 К. На вставці приведена залежність струму насичення  $I_{gr}^0$  від температури

Величини  $n_1$  і  $p_1$  дорівнюють рівноважним концентраціям електронів і дірок при умові, що рівень Фермі співпадає з рівнем рекомбінації  $E_t$ , тобто:

$$n_1 = N_c \exp(-E_t / kT); \tag{3}$$

$$p_1 = N_v \exp(-(E_g - E_t) / kT). \tag{4}$$

З врахуванням виразів (3) і (4) можна стверджувати, що визначене з температурної залежності струму насичення значення енергії активації 0,58 еВ співпадає з глибиною залягання рекомбінаційного рівня у забороненій зоні напівпровідника.

Враховуючи технологічні умови отримання базового матеріалу можна припустити, що визначений рівень зумовлений двома зарядженими вакансіями кадмію  $V_{Cd}^{2-}$ , енергетичне положення яких визначається як  $E_c - 0,6$  еВ [5].

При прямому зміщенні ( $0,5 < U < 1,0$  В) залежність  $I(U)$  стає більш повільною і добре описується формулою Ньюмена [6] для тунельного струму:

$$I_t = I_{t0} \exp(\alpha U + \beta T) \tag{5}$$

де  $\alpha, \beta$  – постійні.

### 3.2. Зворотні струми

Можна допустити, що встановлені при прямому зміщенні механізми перенесення носіїв заряду також будуть приймати участь у формуванні зворотних струмів.

Лінійна залежність струму від напруги у координатах  $I_{rev} = f(U^{1/2})$  в області зворотних зміщень до  $|U| < 0,5$  В підтверджує домінуючий вплив теплової генерації у формуванні зворотних струмів у досліджуваних гетеропереходах (рис. 5).

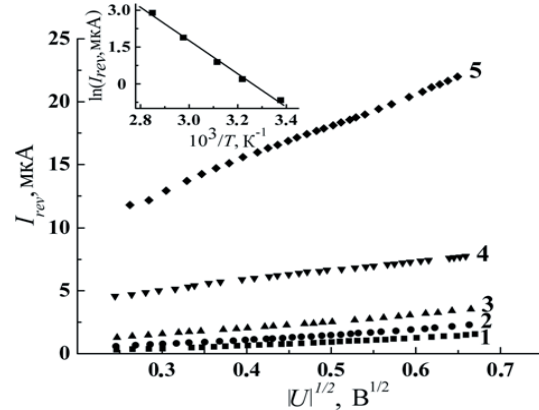


Рис. 3. Залежність зворотного струму від напруги ( $3kT/e < |U| < 0,5$  В) при різних температурах: 1 - 294 К, 2 - 309 К, 3 - 321 К, 4 - 336 К, 5 - 351 К. На вставці визначення глибини залягання генераційного рівня (0,59 еВ)

У випадку тунельного характеру проходження струму залежність  $I(U)$  для різкого гетеропереходу має вигляд [8]:

$$I_{rev}^t = a_0 \exp\left(-\frac{b_0}{\sqrt{\phi_0 - eU}}\right) \tag{6}$$

де  $a_0$  – це параметр, який визначає ймовірність заповнення енергетичних рівнів з яких відбувається тунелювання,  $b_0$  – визначає швидкість зміни струму з напругою.

Згідно виразу (6) залежність  $I(U)$  в координатах  $\ln I_{rev} = f(\phi_0 - eU)^{-1/2}$  повинна зображатись прямими лініями, що і спостерігається на досліді в області зворотних напруг  $0,8 < |U| < 2,0$  В (рис. 4).

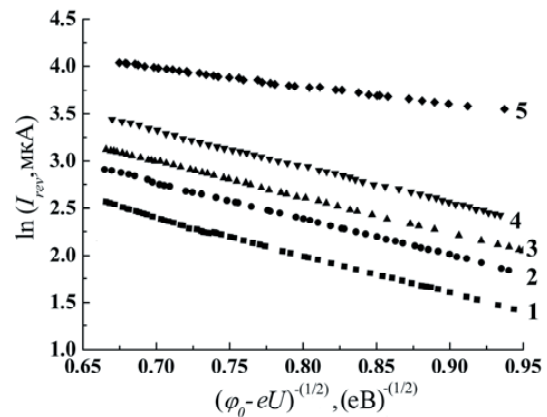


Рис. 4. Тунельний механізм руху носіїв заряду крізь потенціальний бар'єр при зворотному зміщенні

Значення параметру  $a_0$  легко визначається продовженням прямолінійних ділянок зворотних ВАХ

до перетину з віссю ординат. При тунелюванні з рівнів  $\text{TiO}_2$  параметр  $a_0$  не повинен залежати від температури, оскільки діоксид титану у даному випадку є напівпровідником з великою концентрацією носіїв заряду ( $n = 4,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), і тому кількість електронів на енергетичних рівнях у температурному інтервалі проведених вимірювань не повинна змінюватися.

Для досліджуваних структур спостерігається температурна залежність величини  $a_0$ , яка у координатах  $\lg a_0 - 10^3/T$  апроксимується прямою лінією (рис. 5). Тому можна допустити, що тунелювання здійснюється з рівнів, розміщених у забороненій зоні CdTe, заповнення яких визначається температурою.

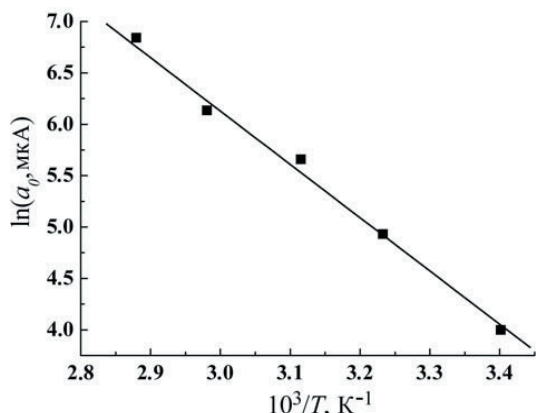


Рис. 5. Температурна залежність параметра  $a_0$  з формули (6)

Визначена глибина залягання енергетичного рівня, з якого відбувається тунелювання при зворотному зміщенні становить 0,47eV, що може відповідати енергії іонізації складного дефекта з участю двократно зарядженої вакансії кадмію і фонові домішки донорного типу ( $V_{\text{Cd}}^{2-}D^+$ ) [5].

### 3.3. Ємнісні характеристики

На рис. 6 зображено вольт – фарадні характеристики анізотипного гетеропереходу n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe, виміряні при кімнатній температурі на різних частотах.

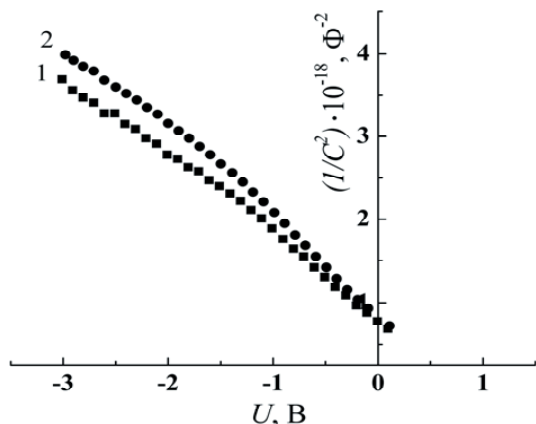


Рис. 6. Вольт-фарадні характеристики гетероструктури n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe: 1 – 10 кГц, 2 – 30 кГц

Відсутність прямих ліній у координатах  $1/C^2 = f(U)$  свідчить про нерівномірний розподіл домішок в перехідній області структури. Однак, отримані залежності можна екстраполювати у вигляді двох прямолінійних ділянок з різними нахилами.

Визначена із продовження лінійної ділянки ВФХ при малих зворотних зміщеннях до перетину з віссю напруг висота потенціального бар'єру гетеропереходу n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe  $\phi_0 = 0,55 \text{ eV}$ , що добре узгоджується зі значенням величини  $\phi_0$ , яке отримане з аналізу прямих гілок ВАХ.

Враховуючи, що область просторового заряду знаходиться практично повністю у базовому напівпровіднику, залежність бар'єрної ємності від напруги можна виразити наступною формулою [9]:

$$C = S \sqrt{\frac{e\epsilon\epsilon_0 N_b}{2(\phi_0 - U)}}, \quad (7)$$

де  $S$  – площа гетеропереходу,  $N_b$  – концентрація носіїв заряду у CdTe,  $\epsilon$  – діелектрична проникливість CdTe.

З рівняння (7) легко отримати вираз для визначення концентрації носіїв заряду у перехідній області досліджуваної гетероструктури:

$$N_b = -\frac{2}{S^2 e\epsilon\epsilon_0 \text{tg}\alpha}, \quad (8)$$

де  $\text{tg}\alpha$  – тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки залежності  $C^{-2} - U$ .

Визначені з врахуванням рівняння (8) концентрації носіїв заряду у базовому матеріалі для обох лінійних ділянок становили  $1,85 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  і  $2,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  для області біля поверхні та глибше в базову область, відповідно. Варто відмітити, що концентрації носіїв заряду, визначені з ВФХ, приблизно на порядок відрізняються від концентрації у вихідному CdTe.

Таку розбіжність в отриманих результатах можна пояснити врахувавши процеси, що можуть мати місце при нанесенні півки TiO<sub>2</sub> на поверхню CdTe. Нагрівання підкладки до 200°C при виготовленні структур приводить до утворення у приповерхневому шарі напівпровідника вакансій кадмію, які відіграють роль акцепторів.

Однак, концентрація дірок при цьому збільшувалася б, що протирічить отриманим результатам. Тому можна вважати, що визначальним є дифузійне титану з півки TiO<sub>2</sub> в приповерхневу область базового матеріалу, де Ti займає положення вакансій кадмію [10].

Крім цього необхідно врахувати, що домішка титану приводить до утворення глибоких рівнів у CdTe, що і забезпечує підвищення опору матеріалу [11].

Спостережувана деяка залежність ємності структури та нахилу прямолінійних ділянок ВФХ, побудованих у координатах  $1/C^2 = f(U)$ , від частоти вимірного сигналу може бути пов'язана з впливом поверхневих електрично-активних центрів на межі поділу двох напівпровідників.

---

#### 4. Висновки

---

Виготовлені гетероструктури n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe шляхом напилення низькоомних тонких плівок TiO<sub>2</sub> n-типу провідності на свіжо сколоті підкладки монокристалічного p-CdTe за допомогою реактивного магнетронного розпилення.

В області невеликих прямих та зворотних зміщень ВАХ досліджуваних структур пояснені генераційно-рекомбінаційними процесами з участю глибокого енергетичного рівня, розміщеного у верхній половині забороненої зони, E<sub>c</sub> - 0,6 еВ. При вищих

напругах електричні властивості гетеропереходів n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe добре описуються в рамках тунельно-рекомбінаційної моделі. Показано, що у формуванні струму у досліджуваних структурах беруть участь власні дефекти вакансії кадмію V<sub>Cd</sub><sup>-2</sup> та комплекси з їх участю.

Встановлена відмінність значень концентрації дірок у вихідному телуриді кадмію та у приповерхневому шарі базового матеріалу структур пояснена дифузією титану по вакансіях кадмію в процесі виготовлення та компенсуючою дією домішки Ті в ґратці CdTe.

---

#### Література

1. Singh R.S. Nano-structured CdTe, CdS and TiO<sub>2</sub> for thin film solar cell application / Singh R.S., Rangari V.K., Rangari V.K., Sanagapalli S., Jayaraman V., Mahendra S., Singh V.P. // Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, 315 (2004).
2. Fahrenbruch A.L. Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion / Fahrenbruch A.L., Bube R. H., Academic Press, New York, 1983.
3. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // Surface Science Reports., 43, 53 (2003).
4. Ernst K. Contacts to a solar cell with extremely thin CdTe absorber / Ernst K., Engelhardt R., Ellmer K., Kelch C., Muffler H.-J., Lux-Steiner M.-Ch., Konenkamp R. // Thin Solid Films, 387, 26 (2001).
5. Матвеев О.А. Основные принципы послеростового отжига слитка CdTe:Cl для получения полужолирующих кристаллов / Матвеев О.А., Терентьев А.И. // ФТП, 34, 1316 (2000).
6. Makhniy V.P. Electrical properties janisotype ZnO/ZnSe heterojunctions / Makhniy V.P., Khusnutdinov S.V., Gorley V.V. // Acta Physica Polonica A, 116, 859 (2009).
7. Косяченко Л.А. Генерация-рекомбинация в области пространственного заряда контакта метал – CdTe / Косяченко Л.А., Махний В.П., Потыкевич И.В. // УФЖ, 23, 279 (1978).
8. Шарма Б.Л. Полупроводниковые гетеропереходы / Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. – М.:Сов. Радио, 1979.
9. Берман Л.С. Емкостные методы исследования полупроводников / Берман Л.С. – Л.: Наука, 1972.
10. Кикоин К. А. Химические тенденции для глубоких 3d-уровней в полупроводниковых соединениях A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> / Кикоин К. А., Курек И. Г., Мельничук С. В. // ФТП, 24, 587 (1990).
11. Бабий П.И. Изоэлектронные примеси замещения Sc и Ti в CdTe / Бабий П.И., Слынько В. В., Гнатенко Ю. П., Букивський П. Н., Илацук М. И., Парфенюк О. А. // ФТП, 24, 1444 (1990).